

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 663-WO Lin	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 05166	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/06/1999
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☐ keine der Abb.
- ☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 40 452 A (PETER SIEGFRIED ET AL) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Ansprüche 1-12 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/05166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19640452 A	02-10-1997	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78682 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C02F 1/78

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05166

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2000 (06.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 910.1 18. Juni 1999 (18.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWEMLER,
Christoph [DE/DE]; Am Kloster 35, D-42799 Leichlin-
gen (DE). HEUSER, Jürgen [DE/DE]; Minkweg 29a,
D-47803 Krefeld (DE). KAUTH, Hermann [DE/DE];
Sattlerdyk 6, D-47803 Krefeld (DE). KORDS, Chris-
tian [DE/DE]; Am Oberfeld 39, D-47829 Krefeld (DE).
HORAK, Otto [DE/DE]; Grüner Weg 28a, D-51375 Lev-
erkusen (DE). GESTERMANN, Fritz [DE/DE]; Berliner
Strasse 83, D-51377 Leverkusen (DE).

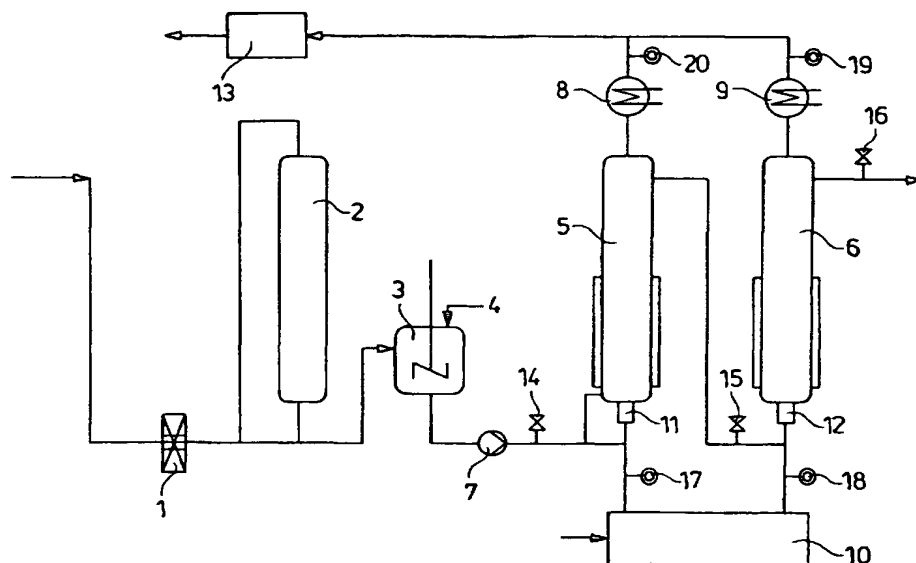
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF DECOMPOSING ORGANIC COMPOUNDS IN WATER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABBAU ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN WASSER



(57) Abstract: The invention relates to a method of decomposing organic compounds in water which has a TOC content of more than 2 ppm and a content of carbonic acid and carbonates dissolved therein, by treating the mixture with ozone. The invention further relates to a method of producing chlorine by subjecting sodium chloride to an electrolysis. The inventive method is characterized in that the sodium chloride is used in said electrolysis in the form of an aqueous solution that is obtained by treating water with ozone, said water having a TOC content of more than 2 ppm and a sodium chloride content of 2 to 20 wt.-% and additional carbonic acid and carbonates dissolved therein.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/78682 A1



LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, durch die Behandlung mit Ozon und ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz, dadurch gekennzeichnet, dass das Kochsalz dem Elektrolyseverfahren in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, die erhalten wird durch Behandlung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm und einen Kochsalzgehalt von 2 bis 20 Gew.-% aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon.

Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, durch die Behandlung mit Ozon und ein
5 Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz, dadurch gekennzeichnet, dass das Kochsalz dem Elektrolyseverfahren in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, die erhalten wird durch Behandlung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm und einen Kochsalzgehalt von 2 bis 20 Gew.-%
10 aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon.

Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser durch die Behandlung des Wassers mit Ozon sind bekannt.

15 WO 9708101 beschreibt die Behandlung industrieller Abwässer mit Ozon in Gegenwart eines Katalysators. EP-A 634465 beschreibt die Reinigung industrieller Abwässer mit Ozon in einem Zweistufenverfahren, wobei insbesondere aromatische Verbindungen abgebaut werden. EP-A 378994 beschreibt den Abbau aromatischer Verunreinigungen in industriellen Abwässern durch Ozon bei erhöhtem Druck und
20 erhöhter Temperatur.

Wie z. B. E. Gilbert in Water Res., Band 21 (10), Seite 1273-1278 beschreibt, dient der Einsatz von Ozon bei industriell verschmutzten Abwässern im allgemeinen der Umwandlung von Verunreinigungen aus bakteriell nicht oder nur schlecht abbaubaren Verbindungen in bakteriell abbaubare Bestandteile. Dies bedeutet, dass auch
25 nach der Behandlung mit Ozon organische Verbindungen im Wasser vorhanden sind, die dann in weiteren Schritten, z. B. einer biologischen Abwasserreinigung zu anorganischen Verbindungen wie z. B. Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden müssen.

30

Dies bestätigt Takahashi in Ozone Science and Engineering, Band 12, 1990, Seite 1 bis 18. Takahashi beschreibt, dass die Behandlung von Wasser, das Phenol enthält, mit Ozon zwar zum Abbau des Phenols führt. Dass jedoch organische Abbauprodukte wie z. B. Oxalsäure, Glyoxal und Glyoxalsäure entstehen, die durch Ozon nicht weiter abgebaut werden.

Falls Wasser organische Verbindungen enthält, bedeutet dies einen bestimmten Gehalt an Kohlenstoff, der in Form von organischen Verbindungen vorliegt. Der Gehalt an Kohlenstoff, der in Form von organischen Verbindungen vorliegt, wird als TOC (Abkürzung von „Total Organic Carbon“) bezeichnet.

Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, ist z.B. aus der Polycarbonatherstellung bekannt.

Zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem sogenannten Phasengrenzflächenverfahren werden Dihydroxydiarylalkane in Form ihrer in Wasser gelösten Alkalisalze mit Phosgen in heterogener Phase in Gegenwart von anorganischen Basen wie z.B. Natronlauge und einem organischen Lösungsmittel, in dem das Produkt Polycarbonat gut löslich ist, umgesetzt. Während der Reaktion ist die wässrige Phase in der organischen Phase verteilt. Nach der Synthese des Polycarbonates nach dem Phasengrenzflächenverfahren wird das Polycarbonat in Form seiner Lösung in dem bei der Synthese verwendeten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Methylenchlorid, abgetrennt. Die verbleibende wässrige Phase wird vorteilhafterweise von leichtflüchtigen organischen Verunreinigungen, wie z. B. Reste des bei der Synthese verwendeten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Methylenchlorid, befreit, was z. B. durch Destillation geschehen kann. Es verbleibt dann ein Abwasser mit einem hohen Gehalt an gelösten Carbonaten (beispielsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-%) und mit einem hohen Gehalt an gelöstem Kochsalz (beispielsweise 4 bis 12 Gew.-%). Ausserdem ist das Abwasser mit organischen Verbindungen belastet wie z. B. mit Phenolen (z.B. unsubstituiertes Phenol oder Alkylphenole oder Arylphenole oder Bisphenole wie z. B. Bisphenol A) oder Aminen (z.B. Triethylamin oder Ethyl-

piperidin). Die Carbonate entstehen dabei z. B. durch die Hydrolyse des Phosgens als Nebenreaktion der Polycarbonatherstellung.

5 Das im Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren gelöste Kochsalz stellt einen wertvollen Rohstoff dar. Eine Möglichkeit zur Verwertung des Kochsalzes im Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren wurde bisher noch nicht beschrieben.

10 Eine denkbare Verwertung der Kochsalzfracht im Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren ist die Nutzung des Kochsalzes zur Herstellung von Chlor und Natronlauge durch Elektrolyse. Diese Möglichkeit scheiterte aber bislang an den anderen Bestandteilen, insbesondere den organischen Bestandteilen des Abwassers der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren. Insbesondere das besonders vorteilhafte Membranverfahren der
15 Chloralkalielektrolyse erfordert reine wässrige Kochsalzlösungen als Ausgangsstoff.

Falls das Kochsalz dem Elektrolyseverfahren in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, muss diese wässrige Lösung einen geringen Gehalt organischer Verunreinigungen enthalten, vorzugsweise muss der TOC der Kochsalzlösung
20 kleiner als 1 ppm sein. Selbst wenn der TOC der Kochsalzlösung kleiner als 1 ppm ist, können noch organische Verunreinigungen in geringem Ausmaß in der Kochsalzlösung vorhanden sein, die das Elektrolyseverfahren beeinträchtigen, z. B. indem die Standzeiten wesentlicher Anlagekomponenten, wie z.B. der Membranen im Falle des Membranverfahrens, herabgesetzt werden. All dies gilt insbesondere für das
25 Membranverfahren zur Kochsalzelektrolyse, bei dem die Standzeit der Membranen ein wesentlicher, die Wirtschaftlichkeit bestimmender, Faktor ist.

Natürlich sind auch andere Abwässer als diejenigen aus der Polycarbonatherstellung bekannt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie gelöste Carbonate oder
30 Kohlensäure enthalten.

Es ist nun bekannt, dass im Wasser gelöste Carbonate oder Kohlensäure die Entfernung der organischen Verbindungen aus dem Wasser durch die Behandlung mit Ozon behindern, weil Carbonat als Radikalfänger wirkt und damit den Abbau organischer Verbindungen über radikalische Zwischenstufen behindert. Dies
5 berichten Hoigne und Bader in Wat. Res., Band 10, 1976, Seite 377 ff. und Guroi und Watistas in Wat. Res., Band 21, 1987, Seite 895 bis 900.

Für Wasser, das organische Verbindungen und zudem gelöste Carbonate oder Kohlensäure enthält, ergibt sich damit die Situation, dass die Behandlung mit Ozon
10 im alkalischen pH-Bereich durch die Carbonationen behindert wird. Im sauren pH-Bereich führt die Behandlung mit Ozon jedoch gemäß den Aussagen des Standes der Technik nicht zum vollständigen Abbau der organischen Verbindungen sondern dazu, dass Verbindungen wie z. B. Oxalsäure bestehen bleiben. In beiden Fällen ist damit ein vollständiger Abbau der organischen Verbindungen und damit das TOC zu
15 anorganischen Abbauprodukten wie z. B. Kohlendioxid und Wasser durch Behandlung mit Ozon gemäß dem Stand der Technik nicht möglich.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduktion des Gehaltes an organischen Verbindungen in Wasser, das gelöste
20 Kohlensäure oder Carbonate enthält, zur Verfügung zu stellen.

Für den Fall, dass das Wasser gelöstes Kochsalz enthält, liegt der vorliegenden Erfindung außerdem die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduktion des Gehaltes an organischen Verbindungen in dem Wasser, das gelöste Kohlensäure oder
25 Carbonate enthält, auf ein so geringes Maß zur Verfügung zu stellen, dass das im Wasser gelöste Kochsalz zur Herstellung von Chlor nach elektrolytischen Verfahren dienen kann.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung von
30 Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und mindestens 0,01 Gew.-% gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon, dadurch gekennzeichnet, dass

die Behandlung bei einer Temperatur von 10 bis 130 °C und bei einem absoluten Druck von 0,5 bis 3 bar durchgeführt wird und dass das Wasser, das dem Verfahren zugeführt wird, einen pH-Wert von 2 bis 11 aufweist und dass die Behandlung über einen Zeitraum von 1 Minute bis zu 10 Stunden erfolgt.

5

Es wurde außerdem gefunden, dass das erfindungsgemäß behandelte Wasser, falls es gelöstes Kochsalz enthält, der Herstellung von Chlor und Natronlauge durch Elektrolyse des Kochsalzes dienen kann. Insbesondere kann die Herstellung des Chlors nach dem bekannten Membranverfahren erfolgen. Dabei wird das Verfahren nicht durch
10 gegebenenfalls in sehr geringer Konzentration noch vorhandene Verunreinigungen beeinträchtigt, insbesondere ist die Standzeit der Membranen im Vergleich zur Verwendung von Kochsalzlösungen gleich, die durch Auflösung von Kochsalz in völlig reinem Wasser gewonnen werden.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Wasser mit Ozon ist besonders wirtschaftlich, verfahrenstechnisch nicht aufwendig und umweltfreundlich. Es ist kein hoher Überdruck erforderlich. Es ist kein Katalysator erforderlich. Es ist keine UV-Bestrahlung erforderlich. Es sind keine weiteren Chemikalien, wie z. B. Wasserstoffperoxid, erforderlich. Selbstverständlich können diese Maßnahmen
20 jedoch zusätzlich durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Reduktion des TOC im Wasser auf unter 1 ppm.

25 Das erfindungsgemäß mit Ozon behandelte Wasser ist außerdem so rein, dass es direkt in Oberflächengewässer eingeleitet werden kann, ohne dass eine weitere Reinigung erforderlich wäre. Damit ist eine wirtschaftliche und ökologisch günstige Möglichkeit der Aufarbeitung und Entsorgung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält,
30 gegeben.

Erfindungsgemäß beträgt der TOC des Wassers vor der Behandlung mit Ozon mehr als 2 ppm, bevorzugt mehr als 5 ppm, besonders bevorzugt mehr als 10 ppm.

Die Ermittlung des TOC erfolgt erfindungsgemäß in Anlehnung an DIN 38 409 - H 3 mit dem Gerät TOC 500 der Firma Shimadzu über eine Messung des Gehaltes an anorganischem Kohlenstoff (TIC) und des Gehaltes an anorganischem oder organischem Kohlenstoff (TC) der Wasserprobe. Ein konstanter Strom hochreiner, kohlendioxidfreier Luft dient dabei als Trägergas. Zur TC-Messung wird eine definierte Menge der zu analysierenden Probe in die TC-Verbrennungsröhre injiziert und dort bei 680°C an einem TC-Katalysator verbrannt. Das entstandene Kohlendioxid wird nach Abkühlung und Trocknung in einem Infrarot-Analysator detektiert. Zur TIC-Messung wird die Probe mit Phosphorsäure angesäuert und das entstandene Kohlendioxid wird aus der Probe ausgetrieben und wie oben detektiert. Der TOC berechnet sich dann aus den gemessenen TIC- und TC-Werten wie folgt:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}.$$

Erfindungsgemäß beträgt der Gehalt an Kohlensäure oder Carbonaten im Wasser mindestens 0,1 Gew.-% berechnet als Carbonat (CO_3^{2-}). Bevorzugt beträgt er mindestens 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit Ozon findet bei einer Temperatur von 10 bis 130 °C, bevorzugt bei 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 60-90 °C statt.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit Ozon findet bei einem absoluten Druck von 0,5 bis 3 bar, bevorzugt von 1 bis 2 bar, besonders bevorzugt bei 1,2 bis 1,8 bar statt.

Das Wasser, das dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, hat einen pH-Wert von 2 bis 11, bevorzugt hat es einen pH-Wert von 3 bis 11, besonders bevorzugt hat es einen pH-Wert von 5 bis 9, ganz besonders bevorzugt hat es einen pH-Wert von 5,5 bis 7. Der pH-Wert wird bei 20°C gemessen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gegeben, dass der pH-Wert des Wassers, das dem Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, kleiner als 7 ist und einen solchen Wert hat, dass er nach der Behandlung des Wassers mit Ozon einen Wert über 7,5 hat. Dieser Wechsel des pH-Wertes vom sauren in den basischen Bereich im Verlauf der Behandlung mit Ozon führt zu einem besonders effektiven Abbau des TOC im Wasser. Um diesen Wechsel des pH-Wertes vom sauren in den basischen Bereich zu erreichen, muss in Abhängigkeit des Carbonatgehaltes des Wassers und des gegebenenfalls vorhandenen Gehaltes an anderen Substanzen, die im Verlauf der Behandlung des Wassers mit Ozon zu einer pH-Wert-Änderung führen, der pH-Wert des Wassers, das dem Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit Ozon erfolgt über einen Zeitraum von 1 Minute bis zu 10 Stunden, bevorzugt von 6 Minuten bis 2 Stunden, besonders bevorzugt von 10 Minuten bis 60 Minuten.

Für den Fall, dass das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird, gelöstes Kochsalz enthält, ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Verfahren, bei dem nach der Ozonbehandlung des Wassers dieses anschließend der Elektrolyse zur Herstellung von Chlor zugeführt wird. Dabei wird die Elektrolyse bevorzugt nach dem Membranverfahren durchgeführt. Das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird enthält beispielsweise 2 bis 20 Gew.-% Kochsalz. Bevorzugt enthält es 4 bis 12 Gew.-% Kochsalz.

Die Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz ist beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A 6. 5. Auflage 1986, Seite 401 bis 477. Insbesondere wird hier auch das besonders vorteilhafte Membranverfahren auf den Seiten 437 bis 450 beschrieben.

Voraussetzung für die Verwertung des Kochsalzes im Abwasser der Polycarbonatherstellung durch Elektrolyse ist der Abbau der im Abwasser enthaltenen Organika auf Werte unter ca. 1 ppm. Dies gilt insbesondere, wenn das besonders vorteilhafte Membranverfahren zur Chloralkalielektrolyse eingesetzt werden soll.

Bevorzugt ist das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird, das Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren, besonders bevorzugt handelt es sich dabei um Abwasser aus der Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren.

Die Temperatur des Wassers, das der Behandlung mit Ozon zugeführt wird, kann beispielsweise mit Hilfe eines Wärmetauschers auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Der pH-Wert des Wassers, das der Behandlung mit Ozon zugeführt wird, kann beispielsweise durch Zugabe einer Säure wie z.B. Salzsäure oder einer Lauge wie z. B. Natronlauge auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Die Durchmischung des Wassers mit dem im Ozongenerator erzeugten Ozon sollte zur optimalen Reaktionsführung möglichst intensiv erfolgen. Hierzu ist prinzipiell jede beliebige Form der Gasverteilung möglich, wie z.B. die Verwendung von Ultraschall, Glasfritten oder üblichen Injektoren.

Die Oxidation des Abwassers mit Ozon erfolgt bevorzugt in einem kontinuierlich geführten Prozess, wobei bevorzugt mehrere Reaktionskolonnen hintereinander geschaltet werden. Für einen möglichst quantitativen Abbau des TOC wird bevorzugt ein Teilstrom des frisch hergestellten Ozons direkt auf die der ersten Kolonne folgenden Kolonnen geleitet.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gegeben, dass mindestens zwei, insbesondere drei Reaktionskolonnen zur Behandlung mit Ozon einge-

setzt werden und dass dabei die Ozonverteilung variiert zwischen einer Verteilung von 1:1 bzw. 1:1:1 (Volumenstrom 1. Kolonne : Volumensstrom 2. Kolonne) je Kolonne bis hin zu 5:1 bzw 5:1:1. Dabei beträgt die Ozonverteilung auf die Reaktionskolonnen bevorzugt 80% auf die erste(n) Kolonne(n) und 20% auf die letzte Kolonne.

Möglicherweise auftretende Spitzenbelastungen des TOC im Wasser lassen sich beispielsweise durch eine Adsorberkolonne, die der Anlage zur Behandlung mit Ozon vorgeschaltet ist, adsorbieren und bei normalem Betriebszustand geregelt der Behandlung mit Ozon zuführen. Die Adsorberkolonne wird bevorzugt nur bei Belastungsspitzen mitbetrieben.

Die Adsorberkolonne ist bevorzugt wie folgt aufgebaut. Die Adsorberkolonne wird im Mantel durch Wasser gekühlt. Dadurch wird eine Betriebstemperatur von 15°C eingestellt. Die Adsorberkolonne ist befüllt mit Adsorbentien, die Phenol und Bisphenol gut adsorbieren und pH-abhängig auch wieder desorbieren wie beispielhaft und vorzugsweise einem mikroporösen, nicht funktionalisierten, hydrophilen, hypervernetzten Copolymerisat auf Basis von Styrol und Divinylbenzol oder Aktivkohle als Adsorber.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise die Abwässer der Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren behandelt werden. Das gereinigte Abwasser kann dann zur Verwertung des im Wasser enthaltenen Kochsalzes zur Herstellung von Chlor durch Elektrolyse verwendet werden. Dabei ist es vorteilhaft, die Konzentration des Salzes im Wasser, die beispielsweise 4 bis 12 Gew.-% betragen kann, durch Zugabe von festem Kochsalz auf eine Konzentration von 20 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%, zu erhöhen, bevor das Wasser der Elektrolyse zugeführt wird. Das bei der Elektrolyse erzeugte Chlor und die Natronlauge können dem Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren wieder zugeführt werden, nachdem das Chlor mit

Kohlenmonoxid zu Phosgen umgesetzt wurde und die Natronlauge beispielsweise zur Herstellung von Bisphenolatlösungen eingesetzt wurde.

Bei den organischen Verbindungen, die die TOC-Belastung des Wasser ausmachen,
5 kann es sich um beliebige organische Verbindungen handeln. Es können dies sowohl aliphatische als auch aromatische Verbindungen sein. Die Verbindungen können beliebige Heteroatome enthalten. Im Falle der Behandlung von Abwässern aus der Polycarbonatproduktion bestehen die organischen Verbindungen im wesentlichen aus Phenolen (z.B. unsubstituiertes Phenol oder Alkylphenole oder Arylphenole oder
10 Bisphenole wie z. B. Bisphenol A) und Aminen (z.B. Triethylamin, Ethylpiperidin).

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Ozon wird nach bekannten Verfahren beispielsweise aus Luft oder aus Sauerstoff hergestellt. Dabei entstehen
15 Gemische von Ozon in Luft bzw. in Sauerstoff, die beispielsweise 40 bis 150 g Ozon pro Kubikmeter Gas enthalten und die als solche eingesetzt werden können. Höhere Konzentrationen an Ozon lassen sich durch spezielle Anreicherungsverfahren (Adsorptionsverfahren oder Desorbitionsverfahren) erzeugen.

Nicht verbrauchtes Ozon, das z. B. im Abgas der Anlage zur Behandlung des
20 Wassers mit Ozon enthalten ist, kann in einem Restozonvernichter thermisch oder katalytisch zersetzt werden.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich dadurch, dass vor, während oder nach der Behandlung mit Ozon zusätzlich eine
25 Behandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgt. Bevorzugt erfolgt die Behandlung mit Wasserstoffperoxid gleichzeitig mit der Behandlung mit Ozon.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich dadurch, dass vor, während oder nach der Behandlung mit Ozon zusätzlich eine
30 Behandlung durch UV-Strahlung erfolgt. Bevorzugt erfolgt die Behandlung mit UV-Strahlung gleichzeitig mit der Behandlung mit Ozon.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich dadurch, dass vor, während oder nach der Behandlung mit Ozon zusätzlich eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid und mit UV-Strahlung erfolgt. Bevorzugt erfolgt die Behandlung mit Wasserstoffperoxid und mit UV-Strahlung gleichzeitig mit der Behandlung mit Ozon.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer eine bevorzugte Ausführungsform darstellenden Zeichnung (Fig. 1) erläutert.

Das Wasser wird durch den Wärmetauscher 1 auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Adsorberkolonne 2 wird nur dann durchströmt, wenn der TOC-Gehalt außergewöhnlich hoch ist. Hierzu sind entsprechende Ventile vorhanden. Bei niedrigem TOC-Gehalt kann dann der Adsorber ebenfalls durchströmt werden, um den TOC wieder zu desorbieren. Das entsprechend temperierte Wasser wird zur Einstellung des pH-Wertes im Rührkessel 3 mit Salzsäure 4 vermischt. Die Behandlung mit Ozon erfolgt danach in den Kolonnen 5 und 6. Aufgrund des hohen Korrosionspotentials des Ozon-Sauerstoff-Gemisches in Wasser bestehen beide Kolonnen bevorzugt aus Titan. Das Wasser wird durch die Pumpe 7 gefördert. Die Kolonnen sind temperierbar und sind per Überlauf miteinander verbunden. Die Wärmetauscher 8 und 9 dienen dazu, möglicherweise mit dem Gasstrom mitgerissenes (abgestripptes) Wasser wieder zu kondensieren. Das Ozon wird im Ozongenerator 10 aus Sauerstoff erzeugt und dem Abwasser über je eine Düse 11 und 12 am Eingang der Kolonnen beigemischt. Nicht verbrauchtes Ozon wird im Restozonvernichter 13 thermisch, bevorzugt bei 250 bis 300°C, vernichtet.

Zur analytischen Überprüfung der Versuche wurden drei Probenahmestellen 14 (Nullprobe), 15 (nach der ersten Kolonne) und 16 (nach der zweiten Kolonne) zur Entnahme des behandelten Abwassers installiert. Die Ozonkonzentration wird nach dem Ozongenerator und nach den Wärmetauschern 8 und 9 durch die Meßstellen 17, 18, 19 und 20 bestimmt.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert.

5 In der in Fig. 1 wiedergegebenen Pilotanlage wurde das Abwasser der Herstellung von Bisphenol-A-Homopolycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren mit verschiedenen Ozonmengen bei unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichen pH-Werten behandelt. Die genauen Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind den Tabellen 1 (erfindungsgemäße Beispiele) und 2 (Vergleichsbeispiele) zu entnehmen.

10 Das Wasser, das dem Prozess zugeführt wurde, enthielt 4 bis 12 Gew.-% Kochsalz und 0,3 bis 1,5 Gew.-% Carbonat. Die TOC-Werte des Wassers sind in den Tabellen angegeben. Der TOC resultierte im wesentlichen aus Phenol und Bisphenol A.

15 Wie die Versuche belegen ist es besonders vorteilhaft, zum Abbau des TOC auf Werte um ca. 1 ppm, ein Eingangs-pH-Wert von kleiner als 7 einzustellen und eine Temperatur zwischen 60 und 90°C einzustellen. Im Verlauf der Reaktion stellt sich dann über Kolonne 1 ein pH-Wert von über 7 ein und nach Kolonne 2 erhält man einen pH-Wert um 8. Diese pH-Wertänderung beruht darauf, dass das im Abwasser enthaltene CO₂ bei der Neutralisation nur zum Teil entweichen kann und erst in den
20 Kolonnen entweicht, so dass damit verbunden ein pH-Wert-Antstieg erfolgt. Damit einher geht ein Wechsel des Reaktionsmechanismus von der Oxidation durch den Angriff von Ozon auf Oxidation durch Angriff mit Hydroxylradikalen. Der Angriff von Ozon führt zu dem Abbau der Phenole und Bildung von Abbauprodukten, die dann durch die Hydroxylradikale abgebaut werden.

25

**Tabelle 1** (erfindungsgemäße Beispiele)

Abwasser	Zufuhr ozonhaltiges Gas zu Kolonne 1	Zufuhr ozonhaltiges Gas zu Kolonne 2	Ozonkonzentration im ozonhaltigen Gas	TOC an 14 mg/l	TOC an 15 mg/l	TOC an 16 mg/l	pH an 14	pH an 15	pH an 16	Temperatur in Kolonne 1/Temperatur in Kolonne 2
l/h	l/h	l/h	g/m ³	mg/l	mg/l	mg/l				°C
100	350	100	102	7,5	2,5	1,7	7,2	8,2	8,5	80/76
100	350	100	100	5	2,3	1,3	7,1	8,2	8,5	80/75
100	280	100	110	4,9	1,8	0,8	6,9	8,1	8,5	81/77
100	350	90	103	6,6	3,2	1,2	7	7,8	8,4	82/77
100	350	90	102	8,5	1,8	1,1	7	8,3	8,5	81/77
100	350	100	99,4	6,6	1,7	0,7	6,7	7,8	8,4	84/79
100	350	100	96	9,7	2	0,7	6,8	7,7	8,3	83/79
100	500	100	103	13,5	4,3	1,4	6,4	7,7	8,2	93/80
100	310	70	111	7,1	1,2	0,6	6,7	7,8	8,3	82/79
100	350	90	103	8,3	1,7	0,6	6,6	7,9	8,3	82/80
100	350	100	101	7	3,4	2,4	6,1	6,8	5,7	73/71
100	350	100	100	5,5	0,9	<0,5	6,3	6,9	6	74/71
100	350	100	101	8,2	1,9	0,6	6,4	6,9	6,1	74/70
100	350	100	102	5,4	1,2	0,9	4,6	6	6,3	95/76
100	350	100	99,4	4	1,4	0,6	6	6,4	6,4	55/59

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Abwasser	Zufuhr ozonhaltiges Gas zu Kolonne 1	Zufuhr ozonhaltiges Gas zu Kolonne 2	Ozonkonzentration im ozonhaltigen Gas	TOC an 14	TOC an 15	TOC an 16	pH an 14	pH an 15	pH an 16	Temperatur in Kolonne 1/Temperatur in Kolonne 2
l/h	l/h	l/h	g/m ³	mg/l	mg/l	mg/l				°C
100	350	100	101	5,7	1,1	<0,5	6	7,2	8,1	80/82
100	350	100	101	2,1	1	<0,5	6,1	6,9	7,9	70/76
100	350	100	105	11,3	5,2	1,2	6,3	6,9	7,8	71/74
100	350	100	99,6	5,4	2,2	1,4	6,3	7	7,9	73/76
100	350	100	100	9,8	1,6	0,9	6,3	6,7	6,8	73/77
100	350	100	102	3,1	2,5	0,5	5,6	6	6,4	73/65
100	350	100	99,4	11,3	1,8	0,7	6,1	6,5	7	91/91
100	350	100	127	10,7	1,5	<0,5	6,3	7,3	7,4	90/91
100	350	100	111	11,1	1,9	0,7	6,1	7	8,4	91/93
100	350	100	100	6,6	1,4	0,9	6,4	7,8	8,5	91/93
100	350	100	108	9,1	1,2	<0,5	6,4	7,8	8,5	90/91
100	350	100	102	10,6	1,5	<0,5	6,4	7,4	8,5	90/92

Tabelle 2:

(Vergleichsbeispiele; pH-Wert des Wasser vor Ozonbehandlung : 12, Temperatur des Wassers vor Ozonbehandlung : 60°C)

Abwasser	Zufuhr ozonhaltiges Gas zu Kolonne 1	Zufuhr ozonhaltiges Gas zu Kolonne 2	Ozonkonzen- tration im ozonhaltigen Gas	TOC an 14	TOC an 15	TOC an 16
l/h	l/h	l/h	g/m ³	mg/l	mg/l	mg/l
400	400	100	100	12,4	9,3	8,7
500	600	100	100	11,5	10	8,7
500	350	100	140	21,5	17,8	11,1
500	350	100	100	9,5	8,7	6,4
700	500	100	100	25,6	22,7	23,5
700	700	100	100	27,9	19,9	18,1

Patentansprüche

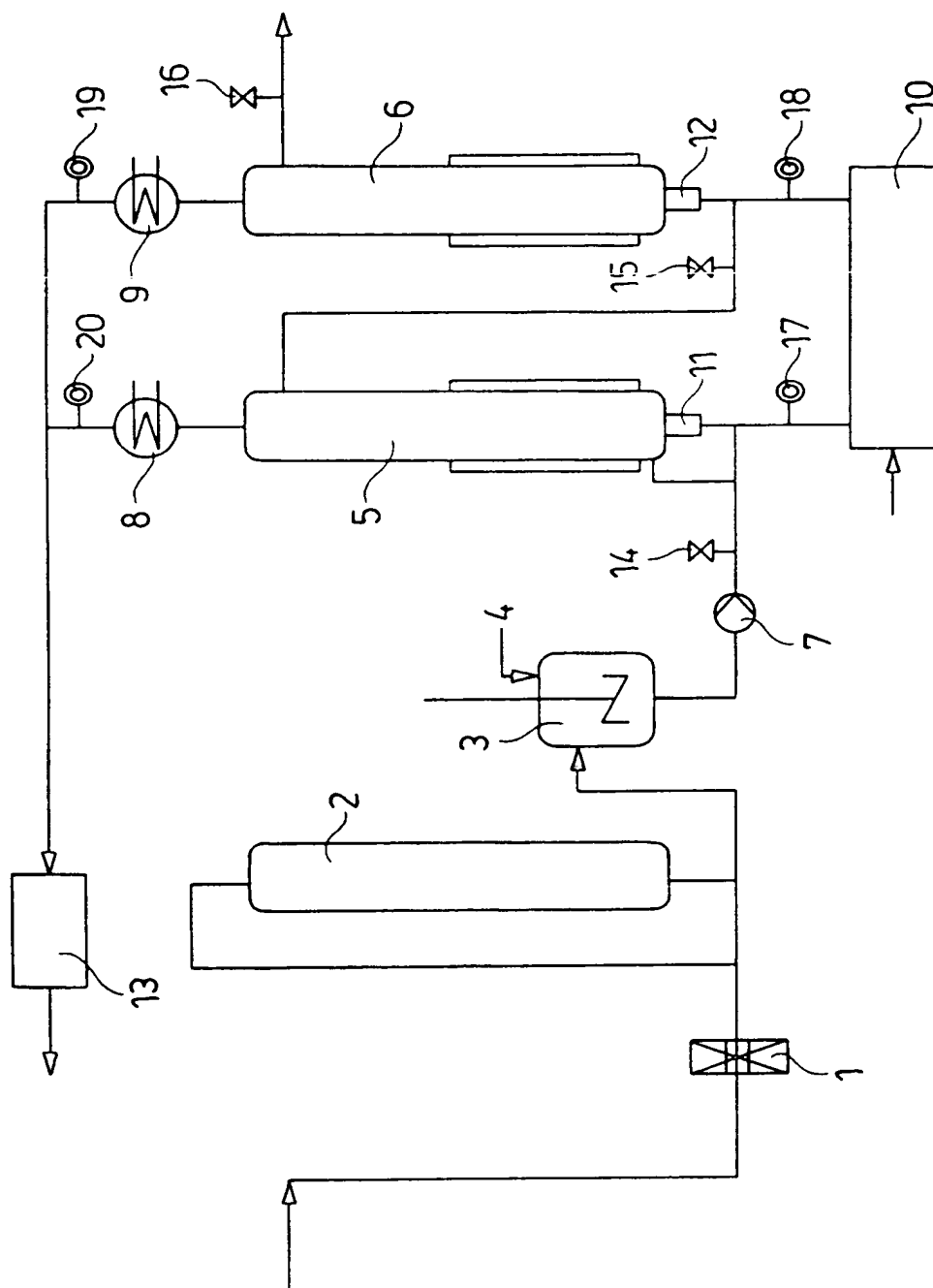
1. Verfahren zur Behandlung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und mindestens 0,1 Gew.-% gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung bei einer Temperatur von 10 bis 130 °C und bei einem absoluten Druck von 0,5 bis 3 bar durchgeführt wird und dass der pH-Wert des Wassers, das dem Verfahren zugeführt wird, 2 bis 11 beträgt und dass die Behandlung über einen Zeitraum von 1 Minute bis 10 Stunden erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Wasser 2 bis 20 Gew.-% Kochsalz enthält.
3. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz, dadurch gekennzeichnet, dass das Kochsalz dem Elektrolyseverfahren in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, die erhalten wird durch Behandlung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm und einen Kochsalzgehalt von 2 bis 20 Gew.-% aufweist und mindestens 0,1 Gew.-% gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon, wobei die Behandlung mit Ozon bei einer Temperatur von 10 bis 130 °C und bei einem absoluten Druck von 0,5 bis 3 bar durchgeführt wird und wobei der pH-Wert des Wassers, das dem Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, 2 bis 11 beträgt und wobei die Behandlung mit Ozon über einen Zeitraum von 1 Minute bis 10 Stunden erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, wobei die Elektrolyse nach dem Membranverfahren erfolgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird, das Abwasser der Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird, das Abwasser der Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren ist.
- 5
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der pH-Wert des Wassers, das dem Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, kleiner als 7 ist und einen solchen Wert hat, dass er nach der Behandlung des Wassers mit Ozon einen Wert über 7,5 hat.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 1 / 1 -

Fig. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/05166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 40 452 A (PETER SIEGFRIED ET AL) 2 October 1997 (1997-10-02) claims 1-12	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2000

Date of mailing of the international search report

04/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member()	Publication date
DE 19640452 A	02-10-1997	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/78

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 40 452 A (PETER SIEGFRIED ET AL) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Ansprüche 1-12 -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALE RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Automat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/05166

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19640452 A	02-10-1997	KEINE	

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 26 MAR 2001

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 663-WO Lin	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05166	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 06/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 18/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C02F1/78		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 18/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Grigoraki, E Tel. Nr. +49 89 2399 8353 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-7 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/05166

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen **siehe Beiblatt**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bez. Punkt V:

(1)

Das im Recherchenbericht zitierte Dokument DE-A-196 40 452 (=D1) offenbart ein Verfahren zur Naßoxidation von Abwasser inter-alia mit Ozon. Die dort offenbarte Druck- und Temperaturwerte sind unterschiedlich. Es gibt keine Angaben über den Gehalt an Kohlensäure oder Carbonate.

Das Verfahren gemäß **Ansprüche 1 und 3** der Anmeldung ist daher im Sinne von Art. 33(2) neu.

(2)

In der Anmeldung wurde gezeigt, daß, trotz der Anwesenheit solcher Mengen an Kohlensäure oder Carbonate, durch das im Anspruch 1 beanspruchte Verfahren, die organischen Verbindungen, ausgedrückt als TOC, bis auf Werte <1 ppm reduziert werden können.

Dadurch kann Kochsalz, falls im Abwasser vorhanden, zur Herstellung von Chlor dienen, indem das so behandelte Wasser einer elektrolytischen Behandlung unterzogen wird (Anspruch 3).

Dem Verfahren gemäß **Ansprüche 1 und 3** scheint daher eine erfinderische Tätigkeit im Sinne von Art. 33(3) PCT zugrundezuliegen

(3)

Die **Ansprüche 2 und 4-7** betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens gemäß Anspruch 1 oder 3 und daher würden auch sie die Erfordernisse des Artikels 33(2) und 33(3) PCT erfüllen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 33 663-WO Lin	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/05166	International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C02F 1/78		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 18 December 2000 (18.12.00)	Date of completion of this report 22 March 2001 (22.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/05166

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-16, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-7, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- 1) Document DE-A-196 40 452 (D1), cited in the search report, discloses a process for wet oxidation of wastewater, *inter alia*, using ozone. The pressure and temperature values disclosed therein vary. There are no indications of the carbonic acid or carbonate content.

As a result, the process according to Claims 1 and 3 of the application is novel (PCT Article 33(2)).

- 2) The application has shown that, despite the presence of carbonic acid or carbonates, the process claimed in Claim 1 can reduce the organic compounds, expressed as total organic carbon (TOC), to a value under 1 ppm.

If table salt is present in the wastewater, electrolytically processing the water thus treated can produce chlorine (Claim 3).

The process according to Claims 1 and 3 appears to involve an inventive step in the sense of PCT Article 33(3).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/EP 00/05166

- 3) Claims 2 and 4-7 relate to advantageous embodiments of the process according to Claims 1 or 3 and therefore would also satisfy the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 February 2001 (12.02.01)	
International application No. PCT/EP00/05166	Applicant's or agent's file reference Le A 33 663-WO Lin
International filing date (day/month/year) 06 June 2000 (06.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
Applicant SCHWEMLER, Christoph et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 18 December 2000 (18.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

BEST AVAILABLE COPY

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Juan Cruz Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)